

**VINYL CHLORIDE-BASED RESIN COMPOSITION**

**Patent number:** JP2002284948  
**Publication date:** 2002-10-03  
**Inventor:** AMI HIDEYUKI  
**Applicant:** TSUTSUNAKA PLASTIC KOGYO  
**Classification:**  
- **international:** C08L27/06; C08K3/22; C08K3/24  
- **european:**  
**Application number:** JP20010089170 20010327  
**Priority number(s):** JP20010089170 20010327

**Report a data error here**

**Abstract of JP2002284948**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a vinyl chloride-based resin composition slight in smoking tendency under spreading combustion, thus capable of suppressing chlorine gas emission, and also high in chemical resistance. **SOLUTION:** This vinyl chloride resin composition is obtained by compounding 100 pts.wt. of a polyvinyl chloride resin with  $\geq 1$  pt.wt. of a molybdenum compound,  $\geq 1$  pt.wt. of a hydroxide compound and  $\geq 3$  pts.wt. of a titanium oxide, wherein the latter three compounds total  $\geq 8$  pts.wt. but  $< 25$  pts.wt.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-284948

(P2002-284948A)

(43) 公開日 平成14年10月3日 (2002.10.3)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード* (参考)
C 0 8 L 27/06		C 0 8 L 27/06	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/22		C 0 8 K 3/22	
3/24		3/24	

審査請求 未請求 請求項の数4 O.L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2001-89170(P2001-89170)

(22) 出願日 平成13年3月27日 (2001.3.27)

(71) 出願人 000223414

筒中プラスチック工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 網 秀幸

大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 筒中プラスチック工業株式会社内

Fターム(参考) 4J002 BD031 BD041 BD051 BD061

BD081 DE077 DE096 DE138

DE147 DE186 FA086 FA087

FA088 FD136 FD137 FD138

(54) 【発明の名称】 塩化ビニル系樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】本発明は、延焼時の発煙性が少なく、塩素ガスの発生を抑制でき、また耐薬品性にも優れた塩化ビニル樹脂組成物を提供することを目的とする。

【解決手段】塩化ビニル樹脂100重量部に対して、モリブテン化合物が1重量部以上、水酸化化合物が1重量部以上、酸化チタン3重量部以上であり、かつそれらの総和量が8重量部以上25重量部以内として配合してなる塩化ビニル樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 塩化ビニル系樹脂100重量部に対して、モリブデン化合物が1重量部以上、水酸化化合物が1重量部以上、酸化チタン3重量部以上であり、かつそれらの総重量が8重量部以上25重量部以内であることを特徴とする難燃性塩化ビニル系樹脂化合物。

【請求項2】 上記塩化ビニル系樹脂の平均重合度が600～1200であることを特徴とする請求項1に記載の難燃性塩化ビニル系樹脂組成物。

【請求項3】 モリブデン化合物が、3酸化モリブデン、オクタモリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸亜鉛のいずれかまたは混合物であることを特徴とする、請求項1に記載の難燃性塩化ビニル系樹脂組成物。

【請求項4】 水酸化化合物が、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムのいずれか、もしくは混合物であることを特徴とする請求項1に記載の難燃性塩化ビニル系樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する分野】 本発明は、燃焼時の発煙性が少なく、とりわけ塩化水素ガスの発生を抑制できる難燃性塩化ビニル系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 塩化ビニル系樹脂組成物は成形加工性に優れ、機械的強度が高く、耐薬品性にも優れるため、工業用材料、特に耐食工業用材料として、液晶製造装置をはじめ半導体製造装置など幅広い分野に広く利用されている。

【0003】 しかしながら、塩化ビニル系樹脂は塩素を多量に含むので、難燃性を有する反面、火災時に熱分解を起こし、有機物による発煙を生じるとともに、塩素ガスや、塩化水素ガスなどの腐食性ガスを発生する。近年、建築物火災時における、避難や救助消火活動を容易にするため、また、建築物内の設備などへの腐食性ガスによる汚染、腐食などを抑制するため、燃焼時に低発煙性であり、かつ腐食性ガスの発生が抑えられた塩化ビニル系樹脂材料の要求がなされている。

【0004】 硬質塩化ビニル系樹脂の難燃性発煙抑制剤としては、3酸化モリブデン ( $\text{MoO}_3$ )、オクタモリブデン酸アンモン ( $(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ )、モリブデン酸亜鉛 ( $\text{ZnMoO}_4$ ) もしくは ( $\text{Zn}_3\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ ) が知られている (ポリマーダイジェスト1994、2第74～75)。また、本発明者らは、低発煙性樹脂組成物として、先に塩化ビニル樹脂にモリブデン化合物と水酸化化合物を配合した組成物を提示している (特開平10-13967、特開平9-263668)。

【0005】 しかしながら、上記組成物は、低発煙性であり、燃焼時の腐食性ガスの発生が少ないものの、シート自体の耐薬品性があまり良くないという問題点があっ

た。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、燃焼時に低発煙性であり、腐食性ガスの発生が少なく、なおかつ耐薬品性に優れた塩化ビニル系樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために、本発明者は鋭意検討を進めた結果、塩化ビニル系樹脂100重量部に対して、モリブデン化合物が1重量部以上、水酸化化合物が1重量部以上であり、酸化チタン3重量部以上であり、かつそれらの総重量が8重量部以上25重量部以内で配合することにより、燃焼時に低発煙性であり、腐食性ガスの発生が少なく、なおかつ、耐薬品性に優れた難燃性塩化ビニル系樹脂組成物を完成するに至った。

【0008】

【発明の実施の態様】 本発明に、使用する塩化ビニル系樹脂は、平均重合度が、600～1200の範囲のストレートPVCが好適であるが、塩化ビニルを主成分とする酢酸ビニル、無水マレイン酸、エチレンなどその他共重合可能な他種モノマーとの多元共重合樹脂を使用することができる。平均重合度が600未満の場合、カレンダー成形や押出成形などの成形加工時に樹脂の粘度が低いために熱安定性に欠け、モリブデン化合物、水酸化化合物により、塩化ビニルの分解が促進され、変色しやすいので好ましくない。また、平均重合度が1200を超える場合は、成形加工時の樹脂の粘度が高く、生産性が低くなるため好ましくない。

【0009】 本発明に使用される、酸化チタンは、平均粒径が0.1～0.5  $\mu\text{m}$ のものが好ましく使用される。この範囲の平均粒径の酸化チタンは、塩化ビニル系樹脂との混練性がよく、均一な分散が可能のため好ましい。また、表面を  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ などで被覆した酸化チタンがあるが、何れの酸化チタンを使用しても差し支えない。また、酸化チタンは、結晶構造がルチル型、アナターゼ型のものがあるが、どちらのものを使用しても差し支えない。さて、酸化チタンの添加量であるが、3重量部以上 (重量部は樹脂成分100重量部に対する配合量を示す。以下、同様) 好ましくは5重量部以上が好適である。3重量部未満である場合、良好な発煙抑制効果が得られず、また耐薬品性能についても十分な効果が得られない。

【0010】 また、本発明に使用されるモリブデン化合物は、3酸化モリブデン ( $\text{MoO}_3$ )、オクタモリブデン酸アンモン ( $(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ )、モリブデン酸亜鉛 ( $\text{ZnMoO}_4$ ) もしくは ( $\text{Zn}_3\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ ) が使用される。前述のモリブデン化合物は、単独か、もしくは、混合して使用される。これらの平均粒子径は、0.3～5  $\mu\text{m}$ 好ましくは0.5～2  $\mu\text{m}$ で

ある。0.3 $\mu$ m未満の場合、粒子の凝集が起こり、樹脂中における分散性が悪くなり、発煙抑制効果、機械的強度が低下するので好ましくない。さて、モリブデン化合物の添加量であるが、1重量部以上、好ましくは2重量部以上が好適である。1重量部未満であると、良好な発煙抑制効果は得られない。

【0011】本発明に使用される、水酸化化合物は、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムの単独もしくは混合して使用される。さて、水酸化化合物の添加量であるが、1重量部以上であり、好ましくは、2重量部以上である。添加量が、1重量部未満である場合、発煙抑制効果が得られず、好ましくない。これらの平均粒子径は、水酸化アルミニウムの場合、0.5～50 $\mu$ m、なかでも1～30 $\mu$ mのものが好適である。水酸化マグネシウムの場合、0.5～20 $\mu$ m、好ましくは0.5～10 $\mu$ mである。

【0012】これらの酸化チタン、モリブデン化合物、水酸化化合物の総量は、8重量部以上25重量部未満好ましくは10重量部以上20重量部未満である必要がある。8重量部未満の場合、燃焼時の発煙抑制効果が得られず、25重量部以上である場合、機械的強度、熱曲げ加工性などが低下するため、8重量部以上25重量部未満にする必要がある。

【0013】本発明の難燃性塩化ビニル樹脂組成物には、上記添加剤の他に、耐衝撃性改良剤、加工性改良

\* 剤、安定剤、滑剤、酸化防止剤、着色剤、充填剤、可塑剤などの公知の配合例を適宜使用することができる。また、本発明の難燃性塩化ビニル系樹脂組成物は成形加工方法としては、押出成形法、カレンダー成形法、熱プレス成形法、射出成形など公知のすべての成形法を適用することができる。

【0014】

【実施例】以下実施例を示し、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の技術範囲はこれらに限定されるものではない。

【0015】重合度800の塩化ビニル樹脂100重量部に対して、ジブチル錫マレエート安定剤3重量部、脂肪酸エステル系滑剤1重量部、MBS（メタクリル酸アルキル・ブタジエン・スチレン共重合体）系衝撃改良剤5重量部をベース配合とし、各々表に示す量の酸化チタン、モリブデン化合物、水酸化化合物を配合し、均一に混練し、カレンダー加工機にて、厚さ0.5mmのカレンダーシートを得た。このカレンダーシートを2枚および10枚重ね合わせて、金属鏡面板の間に挟み、温度180℃、圧力20kg/cm<sup>2</sup>にて20分間保持し、15分間冷却することにより厚さ1mmおよび5mmのシートを作成した。

【0016】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
配 合	塩化ビニル樹脂	100	←	←	←	←	←	←	←	←
	ジブチル錫マレエート安定剤	3	←	←	←	←	←	←	←	←
	衝撃改良剤	5	←	←	←	←	←	←	←	←
	脂肪酸エステル系滑剤	1	←	←	←	←	←	←	←	←
	酸化チタン	3	6	12	23	3		3	20	
	3酸化モリブデン	1	1					4.5	5	10
	オクタモリブデン酸アンモン			6	1					
	モリブデン酸亜鉛					10				
	水酸化マグネシウム	4				12				5
	水酸化アルミニウム		1	7	1			0	5	
発煙性	De4.0	270	280	125	150	70	800	650	120	115
	判定	○	○	○	○	○	×	×	○	○
腐食性ガスの濃度	HCl濃度(ppm)	300	320	150	160	130	650	350	120	280
	判定	○	○	○	○	○	×	×	○	○
機械的物性	アイゾット衝撃強度(J/m)	56	55	30	29	33	60	52	19	25
	判定	○	○	○	○	○	○	○	×	○
耐薬品性	97%硫酸	○	○	○	○	○	○	○	○	×
	40%硝酸	○	○	○	○	○	○	○	○	△
	40%水酸化ナトリウム	○	○	○	○	○	○	○	○	○
総合評価		○	○	○	○	○	×	×	×	×

【0017】次に試験方法および条件を示す。

【0018】A. 発煙性

発煙性は、NBSスモークチャンバーテスト（ASTM E-662-79）で評価試験した。76.2×76.2mmの試験片を完全に密閉した箱（例914.4

mm×809.6mm×914.4mm）内のフレームに垂直に支持して、試験片の42.4cm<sup>2</sup>の面積に熱をあてる。この時発煙燃焼の条件下で、1cm<sup>2</sup>当たり2.5ワットの熱量が当たるように調整する。上記箱中を通る光線に対して、燃焼によって発生した煙による光

吸収、散乱を標準光度計を用いて測定する。煙の発生量が増加すると、光の吸収、散乱が大きくなる。この測定値に幾何学的因子を考慮して求めた、比光学密度により結果を表した。今回の試験は、燃焼開始後の4.0分後の結果により比較、判定を行った。燃焼開始後4.0分の値が300未満のものを○とし、300以上のものを×と判定した。

【0019】B. 腐食性ガスの濃度

腐食性ガスとして塩化水素(HCl)濃度を、JISK 7217の方法に準じて測定した。すなわち、管状電気炉とガス吸着瓶とポンプを接続し、ポンプから一定量の空気を管状電気炉に送り、その中に試料皿に入れた0.1gの樹脂組成物を置き、これを加熱して燃焼させ発生する塩化水素を吸着瓶の中の水酸化ナトリウム水溶液と反応させて吸着し、水中の塩素濃度をイオンクロマトグラムにより測定した。350mg/g未満のものを○とし、350mg/g以上のものは、塩化水素の補足が十分でないとして×と判断した。

【0020】C. 機械的物性

ASTM D256にて測定を実施した。アイゾット衝撃強度が、20J/m以上のものを○とし、20J/m

未満のものは機械的強度不足であり、折り曲げ加工や切削加工等の実用性に乏しいと判断した。

【0021】D. 耐薬品性

耐薬品性は、各薬品に23℃で7日間浸漬後の外観変化を観察した。外観の変化のないものを○、若干ながら変色したものは△、著しく変色したものを×とした。

【0022】これらの結果から明らかなように実施例1～5の塩化ビニル系樹脂組成物は、発煙性、塩化水素濃度、機械的物性、耐薬品性に優れたものであったのに対し、この発明の規定範囲を逸脱する比較例1～4は、何れかの性能が劣るものであった。

【0023】

【発明の効果】上述したごとく、本発明の組成物は、モリブテン化合物、水酸化化合物、酸化チタンを特定量範囲に配合した塩化ビニル系樹脂組成物であって、燃焼時の発煙性が少なく、塩化水素ガスの発生を抑制でき、機械的物性及び耐薬品性にも優れていることから、工業用材料、特に耐蝕工業用材料として、液晶製造装置をはじめ半導体製造装置など幅広い分野に広く利用することができる。